

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-069440

(43)Date of publication of application : 19.04.1984

(51)Int.Cl.

C03C 3/04

C03C 3/28

C03C 3/30

(21)Application number : 57-180495

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG
MATER

(22)Date of filing : 14.10.1982

(72)Inventor : MAKISHIMA SUKEO
NAGATA TATSUYA
SHIMODAIRA KOJIRO

(54) ALUMINOSILICATE GLASS CONTAINING RARE EARTH METALLIC OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain aluminosilicate glass contg. a rare earth metallic oxide and having improved chemical resistance, weathering resistance, mechanical properties and heat resistance without raising the melting temp., by adding a specified amount of said specified rare earth metallic oxide.

CONSTITUTION: The titled glass is obtd. by providing a composition consisting of, by mole, 0.5W27% in total of one or more among Eu_2O_3 , $\text{Tb}_6\text{O}_{1/2}$, Ho_2O_3 , $<25\% \text{Er}_2\text{O}_3$ and $<20\% \text{Tb}_2\text{O}_3$, 2W8% ZrO_2 , 30W65% SiO_2 and 20W35% Al_2O_3 . 3W18% TiO_2 may be contained in place of ZrO_2 , and $\leq 29\% \text{Y}_2\text{O}_3$, and/or La_2O_3 , $\leq 15\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ and $\leq 8\% \text{ZrO}_2$ may be added to the composition of the aluminosilicate glass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—69440

⑮ Int. Cl.³
C 03 C 3/04
3/28
3/30

識別記号

庁内整理番号
6674—4G
6674—4G
6674—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月19日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 希土類酸化物含有アルミノけい酸塩ガラス

2—206

⑯ 特 願 昭57—180495

⑰ 出 願 昭57(1982)10月14日

⑱ 発 明 者 牧島亮男

茨城県新治郡桜村並木4丁目90

⑲ 発 明 者 永田達也

常滑市多屋町3丁目7番

⑳ 発 明 者 下平高次郎

竜ヶ崎市小通幸谷町441—3

㉑ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

希土類酸化物含有アルミノけい酸塩ガラス

2. 特許請求の範囲

1. Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 から選ばれた単独または2種以上の混合物 0.5~27モル% (ただし、 Er_2O_3 は25モル%を超えてはならない。又、 Yb_2O_3 は20モル%を超えてはならない。)、 ZrO_2 2~8モル%、 SiO_2 30~65モル%、および Al_2O_3 2.0~3.5モル%の組成からなる希土類酸化物含有アルミノけい酸ガラス

2. 前記組成において、 ZrO_2 を含まずに、 TiO_2 を3~18モル%含有させたものからなる特許請求の範囲第1項記載の希土類酸化物含有アルミノけい酸塩ガラス

3. 特許請求の範囲第1項記載のアルミノけい酸塩ガラスの組成以外に Y_2O_3 および、または La_2O_3 2.9モル%以下、 Sc_2O_3 を1.5モル%以

下 ZrO_2 8モル%以下含有させたものからなる特許請求の範囲第2項記載の希土類酸化物含有アルミノけい酸塩ガラス

3. 発明の詳細な説明

本発明は希土類酸化物、特に Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 または Yb_2O_3 と、酸化ジルコニウム (ZrO_2) およびまたは、酸化チタニウム (TiO_2) を含有する新規な組成からなり、1550℃以下で熔融し得るアルミノけい酸塩ガラスに関する。

シリカ (SiO_2) とアルミナ (Al_2O_3) からなるアルミノけい酸塩ガラスは、耐熱性が高く、機械的性質も良好であり、また耐食性、耐風化性の優れたガラスである。しかし、この系のガラスを得るためには非常に高温を必要とする。一般の炭化けい蒸発熱体を使用する電気炉では1550℃程度の温度までが限度であるために、この系のガラスは一般の電気炉による熔融法では製造することができない欠点がある。

一般にアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を添加すると、熔融温度が低下し、1550℃程度の

温度で、一般の炭化けい素系熱体を使用した電気炉を使用してガラスを製造することが可能となる。しかし、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を含有させると、耐熱性、機械的性質、耐食性及び耐風化性の諸性質を低下させる問題点が生ずる。

本発明は前記の問題点のないアルミノけい酸塩ガラスで、アルミノけい酸塩ガラスの特性を変えないで、しかも1550℃程度の温度で熔融して製造し得られ、かつアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を含有しないアルミノけい酸塩ガラスを提供するにある。

本発明者らは先に、アルミノけい酸塩系に、 Y_2O_3 、または La_2O_3 を添加したある組成範囲のものは、1550℃程度の一般の電気炉を使用してガラスを製造し得られること、そして、そのガラスは、アルミノけい酸塩ガラスよりも機械的性質が優れていることを明らかにした。(米国特許協会誌第61巻第247～249頁(1978年))。また同じ希土類酸化物である Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 および Yb_2O_3 の単独または2種以上の混合物を特

特開昭59-69440 (2)

定量含有させると、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を含有させないで1550℃の温度で熔融する前記の欠点の無いアルミノけい酸塩ガラスが得られることを究明し得た。(特願昭56-156499号)

本発明者らは更に研究の結果、 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 および Yb_2O_3 と共に ZrO_2 およびあるいは TiO_2 の特定量を含ませると熔融温度を高くすること無く、耐化学性、耐風化性、機械的性質および耐熱性を高められ得ることを知見し得た。例えば、 ZrO_2 およびまたは TiO_2 を希土類アルミノけい酸塩ガラスに含有させることにより、表-1に示した様に機械的強度、化学的耐久性を向上させることができる。

表-1

ガラスの組成	ビッカース硬度*	耐アルカリ性*
50SiO ₂ 、25Al ₂ O ₃ 、25Tb ₂ O ₃	840	8.5重量%
45SiO ₂ 、25Al ₂ O ₃ 、25Tb ₂ O ₃ 、5ZrO ₂	870	5.0重量%
35SiO ₂ 、25Al ₂ O ₃ 、25Tb ₂ O ₃ 、15TrO ₃	900	1.0重量%
30SiO ₂ 、25Al ₂ O ₃ 、25Tb ₂ O ₃ 、15TiO ₂ 、5ZrO ₂	925	0.6重量%

*1 100g 荷重 30秒、kg/mm²

*2 粉末法(JIS#24~#35ノッチ)

2N-NaOH水溶液95℃±1℃中での10日後の重量減少量

この知見に基づいて本発明を完成した。

本発明のアルミノけい酸塩ガラスの組成は Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 および Yb_2O_3 から選ばれた単独または2種以上の混合物0.5～27モル%、(ただし、 Er_2O_3 は25モル%を超えると熔融できなくなり、 Yb_2O_3 は20モル%を超えると熔融

できなくなるので超えてはいけない。)、 ZrO_2 2～8モル%または TiO_2 3～18モル%、 SiO_2 30～65モル%、および Al_2O_3 20～35モル%からなる。

前記各組成の含有範囲外では1550℃の熔融温度でガラスは得難い。すなわち、 Eu_2O_3 が0.5モル%より少ないと、 Eu_2O_3 の性質が充分に発揮されず1550℃の温度では熔融できなくなり、27モル%を超えると結晶化してしまう。 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 についても同様である。 Er_2O_3 は0.5モル%より少ないと Er_2O_3 の性質が充分に発揮されず1550℃の温度で熔融できなくなり、25モル%を超えると結晶化してしまう。また Yb_2O_3 は0.5モル%より少ないと、 Yb_2O_3 の性質が充分に発揮されず1550℃の温度で熔融できなくなり、20モル%を超えると結晶化してしまう。 SiO_2 が30モル%より少ないか、あるいは65モル%を超えると1550℃ではガラス化し難い。また Al_2O_3 が20モル%より少ないか、あるいは35モル%を超えると熔融温度が高くなり、1550℃ではガラス

特開昭59-69440 (3)

し難い。 ZrO_2 は耐化学性、耐風化性、耐熱性、および機械的性質を高める作用をするものであり、例えばガラスを使用する際、冷却媒体を使用して冷却する必要がある場合、耐食性を高め、長期使用する上で有効である。その量は、2~8モル%の範囲であることが必要であり、2モル%より少ないと ZrO_2 の特性を十分に発揮することができず、8モル%を超えると結晶化してしまいガラスが得られない。 TiO_2 は、耐化学性、耐食性、耐風化性、耐熱性、機械的性質を高める作用をするものであるが、3モル%より少ないと、 TiO_2 の特性を十分に発揮することができず18モル%を超えると結晶化してしまいガラスが得られない。

前記組成の他に、必要に応じて、 Y_2O_3 、 La_2O_3 の単独またはその混合物を29モル%以下、 Sc_2O_3 を15モル%以下を含有させても良い。また TiO_2 と ZrO_2 とを併せた量が23モル%以下になる様に ZrO_2 と TiO_2 を併用しても良い。 Y_2O_3 、 La_2O_3 は、 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 が少くある場合にガラス化を助ける作用をするが、その

量が29モル%を超えると結晶化してしまいガラスが得られないので加える場合には、29モル%以下であることが必要である。 Sc_2O_3 は耐化学性、耐風化性、耐食性、機械的性質を高める作用をするものであるが、15モル%を超えると結晶化してしまいガラスが得られないので加える場合には、15モル%以下であることが必要である。 TiO_2 と ZrO_2 を併用した場合、ともに耐化学性、耐風化性、耐食性、耐熱性、機械的性質を高める効果を発揮するが、その合計量が23モル%を超えると結晶化してしまい1550℃ではガラスが得られないので加える場合には、 TiO_2 と ZrO_2 の合計量を23モル%以下にする必要がある。

これらのアルミノけい酸塩ガラスの中で、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 を含むものは耐熱性、耐風化性、耐食性の高強度の可視域ルミネッセンスガラスとして、 Tb_2O_3 、 Ho_2O_3 を含むものは耐熱性、耐風化性の高強度で大きな負のベルデ定数(分・ cm^{-1} ・ W/cm^2)を有する光磁性ガラスとして、 Yb_2O_3 を含むものは、耐熱性、耐風化性の高強度で正のベルデ定数

を有する光磁性ガラスまたは赤外線ルミネッセンスガラスとして利用するに適したものである。

以上のように本発明のアルミノけい酸塩ガラスは、アルミノけい酸塩ガラスの特性をそのまま保持しながら、普通の電気炉を使用して容易にガラスを製造し得られる優れた効果を有するものである。

実施例1

精製された光学用酸洗い珪砂45.0モル%、 Al_2O_3 25.0モル%、 Tb_2O_3 25.0モル%、 ZrO_2 5.0モル%を混合し、この混合物を白金のつばに入れ、電気炉中で約1550℃で3時間溶解しその後アルミニウム板上に流し出し放冷して無色透明な泡の無いガラスが得られた。得られたガラスは、850℃でも変形せずビッカース硬度は870 kgf/mm^2 であり、又粉末法*による耐アルカリ性は、95℃の2N- $\frac{NaOH}{NaOH}$ 水溶液中での10日間の重量減少が、5.0重量%であった。

*表-1に記載

実施例2

精製された光学用酸洗い珪砂44.0モル%、 Al_2O_3 28.0モル%、 Eu_2O_3 10.0モル%、 Yb_2O_3 10.0モル%、 ZrO_2 8.0モル%を混合し、該混合物を実施例1と同様にして、カッ色の透明で泡の無いガラスが得られた。得られたガラスは850℃でも変形せず、ビッカース硬度は、880 kgf/mm^2 であった。又、粉末法による耐アルカリ性は、95℃の2N- $\frac{NaOH}{NaOH}$ 水溶液中での10日間の重量減少が4.1重量%であった。

実施例3

精製された光学用酸洗い珪砂32.0モル%、 Al_2O_3 28.0モル%、 Tb_2O_3 25.0モル%、 TiO_2 15.0モル%を混合し、該混合物を実施例1と同様にして緑色の透明で泡の無いガラスが得られた。得られたガラスは850℃でも変形せず、ビッカース硬度は900 kgf/mm^2 であった。又、粉末法による耐アルカリ性は95℃の2N- $\frac{NaOH}{NaOH}$ 水溶液中での10日間の重量減少

量が、1.0重量%であった。

実施例4

精製された光学用酸洗い珪砂40.0モル%、
 Al_2O_3 25.0モル%、 Tb_2O_3 2.0モル%、
 Er_2O_3 5.0モル%、 TiO_2 10.0モル%を混合し、
 該混合物を実施例1と同様にして緑色の透明で
 泡の無いガラスが得られた。得られたガラスは
 850℃でも変形せず、ビッカース硬度は880
 kgf/mm^2 であった。又、粉末法による耐アルカ
 リ性は、95℃の2N-~~H₂O~~^{NaOH}水溶液中での10
 日間の重量減少量は、2.8重量%であった。

実施例5

精製された光学用酸洗い珪砂30.0モル%、
 Al_2O_3 25.0モル%、 Tb_2O_3 25.0モル%、
 TiO_2 15.0モル%、 ZrO_2 5.0モル%を混合し、
 該混合物を実施例1と同様にして緑色の透明で
 泡の無いガラスが得られた。得られたガラスは
 850℃でも変形せず、ビッカース硬度は925
 kgf/mm^2 であった。又、粉末法による耐アル
 カリ性は、95℃の2N-~~H₂O~~^{NaOH}水溶液中での

特開昭59-69440 (4)

10日間の重量減少量が、0.6重量%であった。

実施例6

精製された光学用酸洗い珪砂36.0モル%、
 Al_2O_3 30.0モル%、 Y_2O_3 1.0モル%、 Sc_2O_3
 11.0モル%、 TiO_2 5.0モル%、 ZrO_2 3.0モル
 %、 Yb_2O_3 4.0モル%を混合し、該混合物を実
 施例1と同様にして緑色の透明で泡の無いガラ
 スが得られた。得られたガラスは850℃でも
 変形しなかった。粉末法による耐アルカリ性は
 95℃の2N-~~H₂O~~^{NaOH}水溶液中での10日間の
 重量減少量が、1.5重量%であった。

実施例7

精製された光学用酸洗い珪砂44.0モル%、
 Al_2O_3 5.0モル%、 La_2O_3 5.0モル%、 TiO_2 5.0
 モル%、 ZrO_2 2.0モル%を混合し、該混合物を
 実施例1と同様にして緑色の透明で泡の無いガ
 ラスが得られた。得られたガラスは850℃で
 も変形しなかった。粉末法による耐アルカリ性
 は、95℃の2N-~~H₂O~~^{NaOH}水溶液中での10日
 間の重量が、1.8重量%であった。